

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
10. September 2004 (10.09.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/076371 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C03C 3/17, 3/16

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/001670

(22) Internationales Anmeldedatum:
20. Februar 2004 (20.02.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 08 186.0 25. Februar 2003 (25.02.2003) DE
103 41 856.3 9. September 2003 (09.09.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
AU, EG, GB, IE, IL, IN, JP, KP, KR, NZ, PG, SG, US,
VC, ZA): SCHOTT GLAS [DE/DE]; Hattenbergstrasse
10, 55122 Mainz (DE).

(71) Anmelder (nur für AU, BB, BF, BJ, BZ, CF, CG, CI, CM,
EG, GA, GB, GD, GE, GH, GM, GN, GQ, GW, IE, IL, IN,
KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, MG, ML, MN, MR,
MW, MZ, NE, NZ, PG, SD, SG, SL, SN, SZ, TD, TG, TT, TZ,
UG, VC, VN, ZA, ZM, ZW): CARL-ZEISS-STIFTUNG
TRADING AS SCHOTT GLAS [DE/DE]; Hatten-
bergstrasse 10, 55122 Mainz (DE).

(71) Anmelder (nur für BB, BF, BJ, BZ, CF, CG, CI, CM, GA,
GD, GE, GH, GM, GN, GQ, GW, JP, KE, KG, KZ, LC,
LK, LR, LS, MG, ML, MN, MR, MW, MZ, NE, SD, SL, SN,
SZ, TD, TG, TT, TZ, UG, VN, ZM, ZW): CARL-ZEISS-
STIFTUNG [DE/DE]; 89518 Heidenheim (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FECHNER, Jörg,

Hinrich [DE/DE]; Hindenburgstrasse 43, 55118 Mainz
(DE). ZEMMER, José [DE/DE]; Ringgasse 29, 55218 In-
gelheim (DE). SENESCHAL, Karine [DE/DE]; Berliner
Strasse 39, 55131 Mainz (DE).

(74) Anwalt: WEITZEL & PARTNER; Friedenstrasse 10,
D-89522 Heidenheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ANTIMICROBIAL PHOSPHATE GLASS

(54) Bezeichnung: ANTIMIKROBIELL WIRKENDES PHOSPHATGLAS

(57) Abstract: The invention relates to an antimicrobial phosphate glass having the following composition in percent by weight on an oxide basis: P₂O₅ > 66-80 percent by weight; SO₃ 0-40 percent by weight; B₂O₃ 0-1 percent by weight; Al₂O₃ > 6.2-10 percent by weight; SiO₂ 0-10 percent by weight; Na₂O > 9-20 percent by weight; CaO 0-25 percent by weight; MgO 0-15 percent by weight; SrO 0-15 percent by weight; BaO 0-15 percent by weight; ZnO > 0-25 percent by weight; Ag₂O 0-5 percent by weight; CuO 0-10 percent by weight; GeO₂ 0-10 percent by weight; TeO₂ 0-15 percent by weight; Cr₂O₃ 0-10 percent by weight; J 0-10 percent by weight; F 0-3 percent by weight.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Antimikrobiell wirkendes Phosphatglas mit nachfolgender Zusammensetzung in Gew.-% auf Oxidbasis: P₂O₅ > 66-80 Gew.-%; SO₃ 0-40 Gew.-%; B₂O₃ 0-1 Gew.-%; Al₂O₃ > 6,2-10 Gew.-%; SiO₂ 0-10 Gew.-%; Na₂O > 9-20 Gew.-%; CaO 0-25 Gew.-%; MgO 0-15 Gew.-%; SrO 0-15 Gew.-%; BaO 0-15 Gew.-%; ZnO > 0-25 Gew.-%; Ag₂O 0-5 Gew.-%; CuO 0-10 Gew.-%; GeO₂ 0-10 Gew.-%; TeO₂ 0-15 Gew.-%; Cr₂O₃ 0-10 Gew.-%; J 0-10 Gew.-%; F 0-3 Gew.-%.



WO 2004/076371 A2

Antimikrobiell wirkendes Phosphatglas

Die Erfindung betrifft antimikrobielle Gläser, hieraus gewonnene Glaskeramiken und Keramiken sowie Glaspulver und Glaskeramikpulver auf Basis von Phosphatgläsern, die eine antimikrobielle Wirkung aufweisen. Der Begriff Glaspulver soll in vorliegender Anmeldung auch Glasfasern, Glasgranulate, Glaskugeln umfassen.

In der US 5 290 554 werden wasserlösliche Gläser für die Anwendung in kosmetischen Produkten mit sehr geringen SiO_2 und sehr hohen B_2O_3 beziehungsweise hohen P_2O_5 -Gehalten beschrieben. Die Gläser weisen Silberkonzentrationen $< 0,5$ Gew.-% auf. Diese Gläser besitzen eine extrem niedrige hydrolytische Beständigkeit und haben den Nachteil, sich in Wasser vollständig aufzulösen. Die antibakterielle Wirkung in diesen Gläsern wird durch die freiwerdenden Ag- und/oder Cu-Ionen bewirkt.

In der US 6 143 318 werden silberhaltige Phosphatgläser beschrieben, die als antimikrobielles Material für die Wundinfektionsbehandlung Kombinationen aus Cu, Ag und Zn verwenden. Der Nachteil dieser Gläser war die niedrige hydrolytische Beständigkeit, die sich darin ausdrückt, dass die Gläser vollständig wasserlöslich waren. Dieses Glas enthält kein Al_2O_3 , das zur Einstellung der hydrolytischen Beständigkeit notwendig ist. Weiterhin ist die Konzentration von Na_2O mit 34 Mol-% sehr hoch. Dies bedingt, dass die Reaktivität des Glases sehr hoch ist und es sich relativ schnell komplett auflöst.

Phosphat- beziehungsweise Borophosphatgläser sind auch aus nachfolgenden Schriften

JP-A-2001-247333 und JP-A 2001-247336

JP-A 2001-247335

JP-A 8175843

bekannt geworden.

Nachteilig an diesen Systemen ist ihre zu hohe Reaktivität in Verbindung mit einer zu niedrigen chemischen Beständigkeit.

5 JP-A-2001-247333 beschreibt eine Glasfaser die in einem späteren Prozessschritt mit Ag_2O antimikrobiell ausgerüstet wird. Die aus der JP-A-2001-247333 bekannten Glaszusammensetzungen haben einen geringen Gehalt an Na_2O ,. Höhere Alkaligehalte werden in der JP-A-2001-247333 bzw. der korrespondierenden US 2001/0023166 durch den Einsatz von K_2O und/oder Li_2O erreicht. Dies hat aber den Nachteil, dass in der Glaszusammensetzung
10 Mischalkaliefekte auftreten können. Dies hat nicht lineare Reaktivitätsänderungen zur Folge. Die Reaktivität ist somit nicht mehr definiert einstellbar.

JP-A 2001-247336 und JP-A 2001-247335 beschreiben ebenfalls eine Glaszusammensetzung, die in einem nachgeschalteten Prozessschritt durch Ag_2O
15 antimikrobiell ausgerüstet wird. Die aus der JP-A-2001-247336 beziehungsweise aus der korrespondierenden US 2001/0006987 sowie der JP-A-2001-247335 bekannten Gläser sind Borophosphatgläser mit einem Anteil an B_2O_3 . Die JP-A-2001-247335 zeichnet sich darüber hinaus durch einen relativ niedrigen Phosphoranteil im Glas aus.

20 JP-A 8175843 beschreibt ein Glas das ZnO in sehr hoher Konzentrationen enthält (35- 45 mol% ZnO). Diese hohen ZnO Konzentrationen wirken sich negativ auf die chemische Beständigkeit der Gläser aus. Das Glas besitzt nur eine ungenügende Langzeitstabilität.

25 Bei sämtlichen Glaszusammensetzungen, bei denen eine nachträgliche Zugabe von Ag_2O vorliegt, werden Kompositmaterialien ausgebildet, bei denen Silber bzw. Silberagglomerate an der Oberfläche der Glasphase angelagert werden, so dass keine homogene Verteilung des Silbers vorliegt.

30 In JP 92338129 wird ein lösliches Glas beschrieben, das seine antimikrobielle Wirkung alleine durch den Zusatz von Silber erzielt. Das Glas gemäß der

JP92338129 ist außerdem frei von Zn. Dies ist unvorteilhaft, da Zink synergistisch zu der gewünschten antimikrobiellen Wirkung beiträgt.

5 Eine erste Aufgabe der Erfindung ist es eine Glaszusammensetzung anzugeben, die die Nachteile des Standes der Technik vermeidet, eine antimikrobielle Wirkung aufweist, eine hohe chemische Beständigkeit sowie eine hohe Reaktivität.

10 Gelöst wird diese Aufgabe durch eine Glaszusammensetzung gemäß Anspruch 1, eine Glaskeramik gemäß Anspruch 24 bzw. ein Glas- oder Glaskeramikpulver gemäß einem der Ansprüche 25 bis 29.

15 Die erfindungsgemäßen antimikrobiellen Phosphatgläser zeichnen sich durch einen gegenüber den Gläsern aus dem Stand der Technik erhöhten Na_2O -Anteil aus. Hierdurch wird eine verbesserte Reaktivität verbunden mit einer gleichmäßigeren Abgabe der bioziden Ionen und damit eine höhere antimikrobielle Wirkung gegenüber dem Stand der Technik erreicht, da in diesen Gläsern die antimikrobiellen Ionen wie Ag oder Zn besonders gut freigesetzt werden können. Ein weiterer Vorteil derartiger Gläser ist, dass Gehalte von $\text{Na}_2\text{O} > 9,0\%$ den Tg des Glases absenken. Unter Tg wird die Transformationstemperatur des Glases
20 verstanden, wie beispielsweise in VDI-Lexikon Werkstoff-Technik (1993), Seite 375- 376 beschrieben. Dies ermöglicht, dass das Glas bei niedrigeren Temperaturen erschmolzen werden kann.

25 Außerdem wird durch Na_2O der Wärmeausdehnungskoeffizient α angehoben, so dass eine bessere Temperaturwechselbeständigkeit mit dem Polymer gegeben ist.

Bei Glas-Polymer-Komposits ist ein zumindest teilweises Aufschmelzen in Hochtemperaturpolymeren wie z. B. PEEK möglich. Auch die Verwendung anderer Alkalien als Na alleine beispielsweise K oder Li ist möglich.

Eine zweite Aufgabe der Erfindung ist es eine Glaszusammensetzung anzugeben, die frei von Alkali ist, aber dennoch eine ausreichende antimikrobielle Wirkung aufweist sowie eine hohe chemische Beständigkeit

5 Unter antimikrobieller Wirksamkeit wird hier eine biozide bzw. biostatische Wirkung umfassend Bakterien, Pilze, Algen, Hefen, etc. verstanden.

10 Gelöst wird diese Aufgabe durch eine Glaszusammensetzung weitgehend frei von Alkali gemäß Anspruch 13, eine Glaskeramik gemäß Anspruch 24 bzw. ein Glas- oder Glaskeramikpulver gemäß einem der Ansprüche 25 bis 29.

15 Die Zusammensetzung gemäß dem zweiten Aspekt der Erfindung zeichnet sich des weiteren dadurch aus, dass sie weitgehend frei von Zinn, d. h. frei von Sn bis auf Verunreinigungen ist. Da Sn im Glas die Reduktion von ionischem Ag^+ zu metallischem Silber unterstützt, verfärben sich Sn-haltige Gläser unerwünschterweise.

20 Des weiteren wird ein Kunststoff-Glas bzw. Glaskeramik-Komposit gemäß Anspruch 40 bis 43 zur Verfügung gestellt.

Bei der erfindungsgemäßen Glaszusammensetzung ist, falls Ag_2O eingebracht wird, Ag_2O im Gegensatz zum Stand der Technik homogen im Glas verteilt.

25 Falls in der Glaszusammensetzung bis auf Verunreinigungen kein Silber vorhanden ist, d. h. $\text{Ag}_2\text{O} = 0$ Gew.-% gilt, enthält das Glas bevorzugt mehr als 5 Gew.-% ZnO zur Erzielung der antimikrobiellen Wirkung.

30 Dies ist insbesondere dann bevorzugt, wenn dem Glas Silber nicht in oxidativ wirksamer Form z. B. als Silbernitrat zugesetzt wird und nicht unter oxidierenden Bedingungen erschmolzen wird und eine Verfärbung des Glases verhindert werden soll, da es z. B. bei Bestrahlung mit Licht oder durch Red-Ox Prozesse im Glas bei derartigen silberhaltigen Gläsern zu einer Verfärbung kommen kann.

Die Zugabe von Silber führt sehr oft zu Veränderungen des Glases. Eine derartige Verfärbung kann vermieden werden, wenn dem Glas Silber im Gemenge in oxidativ wirksamer Form, z. B. als Silbernitrat (AgNO_3) zugesetzt wird. Weiterhin wird das Glas bevorzugt unter oxidierenden Bedingungen, z. B. mittels Sauerstoff-Bubbling erschmolzen, um im Glas einen oxidierenden Zustand zu erreichen und somit eine Reduktion des Ag^+ zu metallischem Ag^0 zu vermeiden. Dies kann auch durch Wanneneinstellung erreicht werden wie z. B. durch oxidative Brenneinstellungen. Mit einer derartigen Verfahrensführung kann bei Zugabe von Silber eine Verfärbung sowohl im Glas als auch bei der Weiterverarbeitung im Polymer vermieden werden. Auch andere Komponenten wie z. B. Alkalien, Erdalkalien können bevorzugt als oxidativ wirksame Komponenten zugesetzt werden, wie z. B. Nitrate, Peroxide.

Auch andere Komponenten wie z.B. Alkalien, Erdalkalien können dem Rohstoffgemenge bevorzugt als Nitrate zugesetzt werden.

Die Gesamtgehalte an Nitraten betragen bevorzugt mehr als 0,5 oder 1,0 Gew-% besonders bevorzugt mehr als 2,0, ganz besonders bevorzugt mehr als 3,0 Gew-%.

Eine Silberkonzentration von ≤ 1 Gew.-% ist besonders bevorzugt, wenn eine starke antimikrobielle Wirksamkeit bei gleichzeitig geringer bzw. keiner Verfärbung der Gläser gefordert ist und oxidative Zusätze wie z. B. Nitrate dem Gemenge bei der Erschmelzung nicht zugesetzt werden können.

In einer fortgebildeten Ausführungsform ist bei Glaszusammensetzungen mit einem geringen Alkaligehalt die Glaszusammensetzung frei von Aluminium sowie frei von Schwermetallen außer Zink. Durch die Zugabe von Zink wird die antimikrobielle Wirkung bei derartigen Glaszusammensetzungen verstärkt.

5a

Die Glaszusammensetzung bzw. hieraus gewonnene Glaskeramiken bzw. hieraus gewonnene Glaspulver bzw. Glaskeramikpulver sind für eine Verwendung in der Kosmetik/Medizin toxikologisch unbedenklich und frei von Schwermetallen bis auf Zn.

Für eine Verwendung in Bereichen, in denen das Glas in direktem Kontakt mit dem Menschen, insbesondere Hautgewebe oder Körperflüssigkeiten kommt

eignen sich besonders Zusammensetzungen, die frei von Alkalien und frei von Aluminium sind.

Die Glaszusammensetzungen bzw. hieraus gewonnene Glaskeramiken können zur Konservierung der Produkte selbst sowie zur Erzielung einer antimikrobiellen Wirkung nach außen, d. h. einer Freisetzung von antimikrobiell wirksamen Substanzen, insbesondere Ionen wie z. B. Zink oder Silber verwendet werden.

Für die Verwendung der Glaszusammensetzungen bzw. Glaskeramiken bzw. Glaspulvern bzw. Glaskeramikpulvern, um eine antimikrobielle / biozide Wirkung in Produkten beispielsweise in Farben und Lacken zur Verfügung zu stellen, ist die toxikologische Unbedenklichkeit keine Bedingung. In diesem Fall kann die Zusammensetzung Cr_2O_3 oder CuO enthalten.

Die erfindungsgemäßen Glaszusammensetzungen bzw. Glaskeramiken bzw. Glas- oder Glaskeramikpulver können zur Konservierung der Produkte selbst und/oder zur Erzielung einer antimikrobiellen Wirkung nach außen, d. h. einer Freisetzung von antimikrobiell wirksamen Substanzen, insbesondere Ionen wie z. B. Zink oder Silber verwendet werden.

Das Glas bzw. die Glaskeramik bzw. das Glas- oder Glaskeramikpulver kann bei ausreichender hoher hydrolytischer Beständigkeit auch als Coating, d. h. Schutzschicht, auf ein Polymer aufgebracht werden.

Werden die Glaszusammensetzungen bzw. Glaskeramiken bzw. Glaspulvern bzw. Glaskeramikpulver, um eine antimikrobielle / biozide Wirkung in Produkten zur Verfügung zu stellen, beispielsweise in Farben und Lacken verwandt, so ist die toxikologische Unbedenklichkeit keine Bedingung und die Zusammensetzung kann Cr_2O_3 oder CuO enthalten.

Alkalifreie Zusammensetzung haben den Vorteil, bei Anwendung in bestimmten Kunststoffen oder Lacken und unter bestimmten Bedingungen, dass die

Polymerkette nicht aufgebrochen und damit der Polymerwerkstoff nicht lokal zerstört wird.

Hierdurch wird sichergestellt, dass die mechanischen und optischen Eigenschaften des Polymerwerkstoffes nicht nachhaltig beeinträchtigt werden.

Insbesondere werden die Polymerketten, z. B. in Polycarbonaten, nicht angegriffen, so dass die mechanischen und optischen Eigenschaften von Polycarbonaten durch die erfindungsgemäßen Glaspulver als Zuschlagstoffe nicht nachteilig beeinflusst werden.

Im Vergleich zu den aus dem Stand der Technik bekannten silikatischen Gläser besitzen die hier beschriebenen Phosphatgläser eine höhere Reaktivität und somit eine bessere antimikrobielle Wirksamkeit. Weiterhin besitzen die hier beschriebenen Phosphatgläser ein niedrigeres Tg und können somit bei niedrigeren Temperaturen und damit leichter verarbeitet werden.

Weiterhin kann es bei Mischungen der hier beschriebenen relativ niedrig schmelzenden Gläser mit hochschmelzenden Polymeren zu einem teilweisen oder vollständigen Aufschmelzen der Gläser kommen, so dass die Gläser eine innigere Verbindung zum Polymer bilden, was bis zu einer extrem homogenen Verteilung im Polymer führen kann. Ein Aufschmelzen der Gläser wie beschrieben kann beispielsweise bei der Verarbeitung von erfindungsgemäßen Polymer-Glas-Kompositmaterialien zu Kunststoffhalbzeuge bzw. Kunststoffprodukte mit bioziden Eigenschaften erreicht werden. Diesbezüglich wird insbesondere auf das Aufschmelzen beim Extrudieren der Polymer-Glas-Kompositmaterialien verwiesen. Durch dieses Aufschmelzen wird die antimikrobielle Wirksamkeit erhöht sowie eine höhere Festigkeit des Polymer-Glas-Kompositmaterials erreicht. Weiterhin wird die Brennbarkeit bzw. Temperaturbeständigkeit des Materials erhöht. Bei den aus dem Stand der Technik, beispielsweise der PCT/EP03/00559 bekannten Silicatgläsern, die Kunststoffen zugemischt werden können, wird eine derartiges Aufschmelzen nicht beobachtet. Außerdem ist die antimikrobielle

Wirkung von derartigen Mischungen deutlich geringer als bei Mischungen von Kunststoffen mit den erfindungsgemäßen Gläsern.

Die Glaszusammensetzung gemäß der Erfindung weisen des weiteren
 5 entzündungshemmende und wundheilende Eigenschaften auf. Dies ist insbesondere für eine Verwendung im Bereich der Kosmetik, Medizin von Vorteil.

Die alkalihaltige Glaszusammensetzung umfasst die nachfolgenden Komponenten, in Gew.-%. auf Oxidbasis

10	P_2O_5	> 66 – 80 Gew.-%
	SO_3	0 – 40 Gew.-%
	B_2O_3	0 – 1 Gew.-%
	Al_2O_3	> 6,2 – 10 Gew.-%
	SiO_2	0 – 10 Gew.-%
15	Na_2O	> 9 – 20 Gew.-%
	K_2O	0 – 25 Gew.-%
	CaO	0 – 25 Gew.-%
	MgO	0 – 15 Gew.-%
	SrO	0 – 15 Gew.-%
20	BaO	0 – 15 Gew.-%
	ZnO	> 0 – 25 Gew.-%
	Ag_2O	0 – 5 Gew.-%
	CuO	0 – 10 Gew.-%
	GeO_2	0 – 10 Gew.-%
25	TeO_2	0 – 15 Gew.-%
	Cr_2O_3	0 – 10 Gew.-%
	J	0 – 10 Gew.-%
	F	0 – 3 Gew.-% Gew.-%

30 Der Gehalt an Na_2O beträgt bevorzugt > 9,5% Gew.-% besonders bevorzugt > 10 Gew.-% ganz besonders bevorzugt > 10,5% Gew.-%. Eine ganz bevorzugte Ausführungsform enthält > 11 Gew.-% bzw. 11,5% Gew.-% Na_2O .

Bevorzugt sind die alkalihaltigen Glaszusammensetzungen bei Anwesenheit von Na bis auf Verunreinigungen frei von Li und K.

In einer zweiten Ausgestaltung der Erfindung umfasst die alkalifreie Glaszusammensetzung die nachfolgenden Komponenten in Gew.-% auf Oxidbasis:

	P ₂ O ₅	> 66 – 80 Gew.-%
	SO ₃	0 – 40 Gew.-%
10	B ₂ O ₃	0 – 1 Gew.-%
	Al ₂ O ₃	0 – 3,9 Gew.-%
	SiO ₂	0 – 10 Gew.-%
	CaO	0 – 25 Gew.-%
	MgO	0 – 15 Gew.-%
15	SrO	0 – 15 Gew.-%
	BaO	0 – 15 Gew.-%
	ZnO	1 – 25 Gew.-%
	Ag ₂ O	0 – 5 Gew.-%
20	CuO	0 – 10 Gew.-%
	GeO ₂	0 – 10 Gew.-%
	TeO ₂	0 – 15 Gew.-%
	Cr ₂ O ₃	0 – 10 Gew.-%
	J	0 – 10 Gew.-%
25	F	0 – 3 Gew.-%,

wobei die Summe der Alkaligehalte kleiner 0,4 Gew.-%, bevorzugt kleiner 0,1 Gew.-% ganz bevorzugt kleiner 0,01 Gew.-% ist und die Zusammensetzung weitgehend Sn-frei bis auf Verunreinigungen ist.

Bei den erfindungsgemäßen Gläsern bzw. Glaskeramiken oder Glaspulvern, die ausgehend von der oben genannten Glaszusammensetzung erhalten werden,

wird überraschenderweise in dem angegebenen Zusammensetzungsbereich eine ausreichende chemische Beständigkeit, eine hohe Reaktivität und ein hautneutraler bis pH-neutraler Wert festgestellt. Das Glas, insbesondere jedoch das Glaspulver, weist eine biozide, zumindest jedoch biostatische Wirkung auf.

5 Aufgrund des in wässriger Lösung hautneutralen bis pH-neutralen Wertes ist das Glas bzw. hieraus gewonnene Glaspulver beziehungsweise die hieraus gewonnene Glaskeramik oder das hieraus gewonnene Glaskeramikpulver in Kontakt mit dem Menschen hautverträglich. Des weiteren ist das Glas toxikologisch unbedenklich. Die Belastung der Schwermetalle ist bevorzugt

10 geringer als 20 ppm für Pb, geringer als 5 ppm für Cd, geringer als 5 ppm für As, geringer als 10 ppm für Sb, geringer als 1 ppm für Hg, geringer als 10 ppm für Ni.

Bei Kontakt mit Wasser findet bei dem erfindungsgemäßen Glas ein Ionenaustausch, beispielsweise von Na-Ionen oder aber von Ca-Ionen zwischen der Glasoberfläche und dem flüssigen Medium statt. Durch Variation der

15 glasbildenden, das heißt der netzwerkbildenden P_2O_5 -Komponente kann die Reaktions- bzw. Lösegeschwindigkeit eingestellt werden. Durch den

Ionenaustausch und die Auflösung des Glases wird die Freisetzungsrates biozider Ionen eingestellt. Um die chemische Beständigkeit des Glases den Anforderungen entsprechend, d. h. eine nicht zu niedrige hydrolytische Beständigkeit zu erhalten,

20 enthält das alkalihaltige Glas bevorzugt Al_2O_3 in Konzentrationen > 6 Gew.-%. Bevorzugt liegt das Verhältnis zwischen Na/Al zwischen 2:1 - 1:1 Gew.-%. Na und Al tragen in einem molaren Verhältnis von 1:1 zum Aufbau des Glasnetzwerkes bei. Überschüssiges Na fungiert dann als Netzwerkmodifizierer. Über das Verhältnis Na/Al kann somit direkt die Reaktivität des Glases eingestellt werden.

25 Durch den gezielten Einbau von Na_2O , wie auch CaO bei alkalihaltigen Glaszusammensetzungen wird die Netzbildung unterbrochen und die Reaktivität des Glases eingestellt, da bei hohem Na_2O -Gehalt das Netzwerk lockerer ist und insoweit eingebrachte biozid wirkende Ionen wie Zn, Ag leichter abgegeben werden können. Als besonders bevorzugt haben sich Na_2O Gehalte von > 10 Gew.-%, falls die Glasmatrix alleine Na_2O enthält und $Na_2O > 5$ Gew.-% sowie CaO > 5 Gew.-% bei Einbau von Na_2O und CaO herausgestellt.

Im Falle alkalifreier Glaszusammensetzungen wird durch den gezielten Einbau von netzwerkmodifizierenden Erdalkalitionen die Netzworlbildung unterbrochen und die Reaktivität des Glases eingestellt, da bei hohem Erdalkaligehalten -Gehalt
5 das Netzwerk lockerer ist und insoweit eingebrachte biozid wirkende Ionen wie Zn leichter abgegeben werden können.

Durch den Ionenaustausch der Na-Ionen beziehungsweise Ca-Ionen in wässriger Lösung sowie der nicht zum Aufbau des Glasnetzwerkes beitragenden OH-
10 Gruppen des Phosphoroxids kann der pH-Wert auf einen hautneutralen Wert eingestellt werden. Der Anteil der nicht zum Aufbau des Glasnetzwerkes beitragenden OH-Gruppen des Phosphoroxids kann zum einen durch die Gemengezusammensetzung definiert werden, zum anderen durch Schmelzparameter wie z. B. Schmelzdauer, Reinheit der Rohstoffe, etc.
15 beeinflusst werden.

Durch die gezielte Einstellung des Na_2O -Gehaltes bei den nicht alkalifreien Glaszusammensetzungen sowie des CaO -Gehaltes in Verhältnis zum P_2O_5 -Gehalt bzw. der nicht zum Aufbau des Glasnetzwerkes beitragenden OH-Gruppen
20 des Phosphoroxids ist es möglich, den pH-Wert des Glases im Kontakt mit Wasser durch Variation der Glaszusammensetzung bzw. durch Variation der Schmelzparameter definiert einzustellen. Eine Einstellung über einen weiten pH-Wert-Bereich von 4,0 bis 7,0 wird erreicht.

Bei alkalifreien Glaszusammensetzungen kann durch die gezielte Einstellung des CaO -Gehaltes in Verhältnis zum P_2O_5 -Gehalt bzw. der nicht zum Aufbau des Glasnetzwerkes beitragenden OH-Gruppen des Phosphoroxids der pH-Wert des Glases im Kontakt mit Wasser durch Variation der Glaszusammensetzung bzw. durch Variation der Schmelzparameter definiert eingestellt werden. Eine
25 Einstellung über einen weiten pH-Wert-Bereich von 4,0 bis 8,5 wird erreicht, besonders bevorzugt 4,5 bis 7.
30

Besonders bevorzugt sind Gläser, die einen Anteil von $\text{CaO} > 5$ Gew.-% aufweisen, da das Ca eine besondere Funktion einnimmt. Bei Vorhandensein von Ca kann das Glas bioaktiv werden. Die Bioaktivität ist dadurch gekennzeichnet, dass sich u.a. eine Mineralschicht auf der Partikeloberfläche ausbildet, die sogenannte Hydroxylapatit-Schicht. Diese Schicht ist dem Hartgewebe des menschlichen Organismus sehr ähnlich und ist deswegen sowohl mit dem Hartgewebe als auch mit Weichgewebe sehr verträglich.

Liegt eine Glaszusammensetzung vor, bei der eine antimikrobielle Wirkung des Glases durch Ionen wie Zink oder auch geringe Gehalte an Silber verursacht wird, so wird diese antimikrobielle Wirkung bei alkalihaltigen Gläsern zusätzlich durch freigesetzte Alkaliionen, wie bspw. Na, K oder Erdalkaliionen unterstützt; bei alkalifreien Gläsern durch die Erdalkaliionen, wie beispielsweise Ca oder Ba. Die antimikrobielle Wirkung tritt auf, da das osmotische Gleichgewicht der Zellen gestört wird. In einer ganz besonders bevorzugte Ausführungsform enthält die Glaszusammensetzung Ca und Zn im Verhältnissen von 1:1 bis 1:2 in Gew.-%. Beispielsweise wird dies durch eine Ausführungsform erreicht, die 8 Gew.-% CaO und 8,5 Gew.-% ZnO enthält.

Diese bevorzugte Ausführungsform mit Ca und Zn im Verhältnis von 1:1 bis 1:2 zeichnet sich dadurch aus, dass sie zum einen die gewünschte antimikrobielle Wirkung besitzt, andererseits auch besonders „biokompatibel“, d. h. besonders verträglich im Kontakt mit Körpergewebe ist.

Die Ausführungsformen der Erfindung, die sich durch eine toxikologische Unbedenklichkeit auszeichnen ist besonders für eine Verwendung in Cremes bzw. Lotionen oder ähnlichen Darreichungsformen geeignet um sie auf die Haut aufzubringen.

Auf dem Gebiet der Medizin sind die Verringerung bzw. Vermeidung von Hautirritationen wie Hautrötung, Reizung sowie die Versorgung von Wunden im kosmetischen und medizinischen Bereich mögliche Anwendungen.

Ein weiteres Anwendungsfeld ist die Konservierung von Lebensmitteln.

- 5 Für Anwendungen in Bereichen, in denen das Glas, die hieraus gewonnene Glaskeramik oder Glas- oder Glaskeramikpulver in Kontakt mit dem Menschen kommen, beispielsweise bei Anwendungen im Bereich der Medizin, der Kosmetik etc. ist das Glas bevorzugt frei von anderen Schwermetallen. Bei derartigen Anwendungen werden bevorzugt auch besonders reine Rohstoffe verwendet.
- 10 Die biozide bzw. biostatische Wirkung des erfindungsgemäßen Glases beziehungsweise hieraus gewonnen Glaspulvers bzw. der aus diesen Ausgangsgläsern gewonnen erfindungsgemäßen Glaskeramiken, wird durch Ionenfreisetzung in einem flüssigen Medium, insbesondere in Wasser, verursacht. Die Gläser bzw. die hieraus erhaltenen Glaspulver und Glaskeramiken weisen
- 15 gegenüber Bakterien, Pilzen sowie Viren eine biozide Wirkung auf. Diese Wirkung wird insbesondere durch das Vorhandensein von Zink verursacht.
- Für Anwendungen in Bereichen, in denen kein direkter Kontakt mit dem Menschen vorliegt, können die erfindungsgemäßen Gläser beziehungsweise Glaspulver beziehungsweise Glaskeramiken zur Erzielung einer besonders starken bioziden
- 20 Wirkung auch Schwermetallionen in höherer Konzentration aufweisen. Derartige Schwermetallionen sind Ag, Cu, Ge, Te und Cr. Gläser bzw. Glaspulver bzw. Glaskeramiken gemäß der Erfindung können Polymeren, Farben und Lacken zugegeben werden.
- 25 Ein bevorzugtes Anwendungsfeld der Gläser oder der hieraus gewonnenen Glaskeramik, Glaspulver oder Glaskeramikpulver gemäß der Erfindung ist die Verwendung in Polymeren zur Erzielung einer bioziden bzw. biostatischen Wirkung. Zum einen kann eine Konservierung der Polymers selbst im Vordergrund stehen, d. h. das Polymer vor Bakterien und Pilzbefall zu schützen. Weiterhin kann
- 30 hiermit eine biostatische bzw. biozide Polymeroberfläche geschaffen werden, wobei möglichst keine biozid wirksamen Stoffe, z. B. Ionen, an die Umgebung

abgegeben werden sollen. Ein weiteres Ziel kann die Bereitstellung eines Polymeren sein, das insbesondere biozid wirksame Stoffe freisetzt.

In einem weiteren Aspekt der Erfindung wird daher ein Kunststoff-Glas-Komposit-Material zur Verfügung gestellt, wobei das Kunststoff-Glas-Komposit-Material umfasst:

- ein Kunststoffmaterial
- ein Glas und/oder - eine Glaskeramik
- basierend auf einer der oben genannten alkalihaltigen oder alkalifreien Glaszusammensetzungen

Überraschenderweise hat sich herausgestellt, dass in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung auch eine starke antimikrobielle Wirkung bei Verwendung von alkalifreien Gläsern auch ohne das Vorhandensein von Alkalien in der Glasmatrix erzielt wird. Über den Gehalt an Alkaliionen wird gewöhnlich die Reaktivität des Glases eingestellt und somit die Stärke der antimikrobiellen Wirkung sowohl zeitlich als auch quantitativ. In den hier beschriebenen alkalifreien Gläsern kann eine unterschiedliche Reaktivität auch ohne Alkaliionen eingestellt werden. Bei den erfindungsgemäßen alkalifreien Gläsern werden durch Reaktionen an der Oberfläche des Glases Erdalkalien des Glases durch H^+ -Ionen des wässrigen Mediums ausgetauscht. Durch Zugabe von antimikrobiell wirkenden Ionen wie Zn kann die antimikrobielle Wirkung der Glaszusammensetzung noch verstärkt werden. Bei den erfindungsgemäßen Glas- bzw. Glaskeramikzusammensetzung kann somit durch Variation des Erdalkaligehaltes sowie auch durch das antimikrobiell wirksame Zink selbst die antimikrobielle Wirkung eingestellt werden.

Bei Verwendung sowohl von alkalifreien, wie alkalihaltigen Glaszusammensetzungen oder Glaskeramiken oder Glaspulver oder Glaskeramikpulver aus derartigen Glaszusammensetzungen in Polymeren wird erwartet, dass diese aufgrund der Abschirmung von wässrigen Medien nur

ungenügend antimikrobiell sind, da sie von Polymeren gekapselt werden.

Überraschenderweise hat sich herausgestellt, das aber schon durch Zusatz von sehr geringen Mengen Ag und/oder anderen bioziden Ionen wie Zn, Cr, Cu, eine signifikante antimikrobielle Wirkung des Glases, der Glaskeramik, des Glaspulvers oder des Glaskeramikpulvers in einer Polymermatrix auftritt.

Dies ist deswegen überraschend, weil schon ein sehr geringer Wassergehalt in konventionell hergestellten Polymer ausreicht, um die Silberionen und/oder andere biozide Ionen in der Glasmatrix zu „aktivieren“ und somit eine antimikrobielle Langzeitwirkung zu erzielen.

Wird das Polymer-Glas-Komposit, das derartige Glaszusammensetzungen, Glaskeramiken, Glaspulver oder Glaskeramikpulver enthält, erwärmt, so kann das Glas je nach eingestellter Verarbeitungstemperatur teilweise aufschmelzen, wodurch die antimikrobielle Wirkung erhöht wird. Auch andere Eigenschaften des Komposit-Materials wie z. B. die Festigkeit werden positiv beeinflusst.

In einer weitergebildeten Ausführungsform der Erfindung ist vorgesehen, dass die Glaszusammensetzung auch Ca und Zn umfasst und die Summe aus CaO und ZnO im Bereich 5 – 40 Gew.-% in dieser Glaszusammensetzung liegt. Bevorzugt beträgt der ZnO-Gehalt bei dieser Summe mehr als 0, 1 Gew.-%, bevorzugt mehr als 1 Gew.-%.

Wie zuvor ausgeführt, zeigen die Gläser mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen bzw. die hieraus gewonnenen Glaskeramiken, Glaspulver oder Glaskeramikpulver eine biostatische bzw. biozide Wirkung in Polymere. Diese kann dazu genutzt werden, Polymere zu konservieren, insbesondere vor Pilzbefall oder Zersetzung durch Bakterien zu schützen. Denkbar ist auch die Ausrüstung eines Polymeren mit einer antimikrobiellen Oberfläche. Eine solche antimikrobielle Oberfläche soll möglichst keine Freisetzung bzw. Abgabe von antimikrobiell wirksamen Substanzen, insbesondere Ionen nach außen, d. h. außerhalb der Polymeroberfläche erfolgen.

Auch ermöglichen die erfindungsgemäßen Gläser, insbesondere auch die alkalifreien Gläser, eine langsame Freisetzung von antimikrobiell wirksamen Ionen aus einer Polymermatrix.

5

Hierbei spielt der Wassergehalt des Polymers sowie die Diffusion, der in der Polymermatrix mobilen Ionen die entscheidende Rolle. Im Allgemeinen sind hier auch die Gehalte an bioziden Ionen in der Glasmatrix höher bzw. die Konzentration des Glases im Polymer als in der oben genannten Anwendung.

10

Diese Freisetzung kann verbunden sein mit einer teilweisen oder kompletten Auflösung des Glases. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform löst sich auch die Polymermatrix teilweisen oder vollständigen auf. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn die Polymermatrix wasserlöslich ist.

15

In einer weitergebildeten Ausführungsform der Erfindung ist vorgesehen, dass das Glas, die hieraus gewonnene Glaskeramik sowie das hieraus gewonnene Glas- oder Glaskeramikpulver bei einer ausreichenden hydrolytischen Beständigkeit nicht im Polymer selbst enthalten ist, sondern auch als Coating oder Schutzschicht auf das Polymer aufgebracht werden kann.

20

Um eine Verträglichkeit mit dem Polymer zu gewährleisten und um Reaktivität einzustellen beträgt der Anteil CaO bevorzugt mehr als 1 Gew.-%, bevorzugt mehr als 7.7 Gew.-%. Ein weiterer Vorteil eines CaO-Gehaltes größer 1 Gew.-% liegt in der Erhöhung der Temperaturbelastbarkeit des Glases.

25

Weitere Anwendungsfelder der hier beschriebenen Gläser stellt die Verwendung in Farben und Lacken dar. Ziel ist Konservierung der Farben und / oder Erzielung einer bioziden / biostatischen Schicht oder einer bioziden Wirkung nach außen, z. B. bei Befall einer Fläche mit Schimmel.

30

Aufgrund des hohen Phosphorgehaltes können die erfindungsgemäßen Gläser, Glaspulver, Glaskeramiken oder Glaskeramikpulver neben der bioziden Wirkung

durch Ionenaustausch bzw. Ionenfreisetzung auch eine bioaktive Wirkung aufweisen. Die erfindungsgemäßen Gläser, Glaskeramiken, Glaspulver oder Glaskeramikpulver sind daher besonders biokompatibel, d. h. besonders verträglich mit Körpergewebe.

5

In einer bevorzugten Ausführungsform kann der Schwermetallgehalt durch den vollständigen oder teilweisen Ersatz von Zn bevorzugt durch Ca, aber auch Mg verringert werden. Derartige Substanzen gewährleisten eine gute Umweltverträglichkeit.

10

Bei den erfindungsgemäßen Gläsern, Glaspulvern, Glaskeramiken oder Glaskeramikpulvern werden durch Reaktionen an der Glasoberfläche bzw. partielle Auflösung des Glases Ionen ausgetauscht bzw. freigesetzt. Die antimikrobielle Wirkung beruht somit unter anderem auf einer Freisetzung von Ionen. Die antimikrobielle Wirkung durch Ionenaustausch bzw. -freisetzung beeinträchtigen das Zellwachstum.

15

Neben der Abgabe spielt die in die Systeme eingebrachte antimikrobielle Glasoberfläche auch eine Rolle. Die antimikrobielle Wirkung der Glasoberfläche beruht ebenfalls auf dem Vorhandensein von antimikrobiell wirkenden Ionen. Weiterhin ist aber auch bekannt, dass Oberflächenladungen, d. h. das Zetapotential von Pulvern eine antimikrobielle Wirkung insbesondere auf Gram negative Bakterien haben kann. So geht von positiven Oberflächenladungen auf Gram negative Bakterien eine antimikrobielle Wirkung aus, da positive Oberflächenladungen Bakterien anziehen, aber Gram negative Bakterien nicht auf Oberflächen mit positivem Zetapotential wachsen, d. h. sich vermehren können. Diesbezüglich wird auf Bart Gottenbos et al. Materials in Medicine 10 (1999) 853-855 Oberfläche von Polymeren verwiesen.

20

25

30

Antimikrobielle Effekte in Pulvern mit positiver Oberflächenladung werden in Speier et al. Journal of Colloid and Interface Science 89 68-76 (1982)

Kenawy et al. Journal of controlled release 50, 145-52 (1998) beschrieben. Durch Variation der glasbildenden, das heißt der netzwerkbildenden P_2O_5 -Komponente kann die Lösegeschwindigkeit des Glases eingestellt werden. Durch den Ionenaustausch und die Auflösung des Glases wird die Freisetzungsrates biozider Ionen eingestellt.

Insbesondere kann durch die Freisetzung von Phosphaten in wässriger Lösung der pH-Wert gezielt eingestellt werden, insbesondere auf einen hautneutralen Wert.

Durch den gezielten Einbau von Na_2O wie auch ZnO oder CaO bei alkalihaltigen Gläsern wird die Netzworlbildung unterbrochen und die Reaktivität des Glases eingestellt, da bei hohem Na_2O -Gehalt das Netzwerk lockerer ist und insoweit eingebrachte biozid wirkende Ionen wie Zn , Ag leichter abgegeben werden können. Bei alkalifreien Gläsern wird die Reaktivität durch den gezielten Einbau von CaO oder ZnO gesteuert. Durch den gezielten Einbau von Erdalkalitionen wie z. B. CaO oder ZnO wird die Netzworlbildung unterbrochen und die Reaktivität des Glases eingestellt, da bei hohem CaO -Gehalt das Netzwerk lockerer ist und insoweit eingebrachte biozid wirkende Ionen wie Zn , Ag leichter abgegeben werden können. Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße Gläser, die CaO umfassen, insbesondere mit einem Gewichtanteil größer als 5 Gew.-%, da bei Vorhandensein von Ca das Glas bioaktiv wird. Besonders bevorzugte Ausführungsformen enthalten Ca und Zn im Verhältnis 1:1 bis 1:2 Gew.-%.

Durch den Ionenaustausch der Na -Ionen beziehungsweise Ca -Ionen in wässriger Lösung kann der pH-Wert auf einen neutralen Wert, beispielsweise $pH = 7$ eingestellt werden. Wird der P_2O_5 -Gehalt erhöht bzw. durch Schmelzparameter wie z. B. der Schmelzdauer, Reinheit der Rohstoffe, etc. das Netzwerk des Glases variiert, z. B. dadurch, dass der Anteil freier OH -Gruppen des Phosphoroxids variiert, so kann auch eine Verschiebung ins leicht saure Milieu erreicht werden, so dass sich ein hautneutraler pH-Wert von $pH = 5,5$ ergibt.

Durch die gezielte Einstellung des Na_2O -Gehaltes sowie des CaO -Gehaltes in Verhältnis zum Gehalt der netzwerkbildenden Komponente P_2O_5 ist es möglich, den pH-Wert des Glases im Kontakt mit Wasser durch Variation der Glaszusammensetzung definiert einzustellen. Eine Einstellung über einen weiten pH-Wert-Bereich von 4 bis 8 wird erreicht.

Die biozide beziehungsweise biostatische Wirkung des erfindungsgemäßen Glases bzw. hieraus gewonnen Glaspulvers beziehungsweise der aus diesen Ausgangsgläsern gewonnen erfindungsgemäßen Glaskeramiken oder Glaskeramikpulver, wird durch Ionenfreisetzung in einem flüssigen Medium, insbesondere in Wasser, verursacht. Die Gläser bzw. die hieraus erhaltenen Glaspulver und Glaskeramiken weisen gegenüber Bakterien, Pilzen sowie Viren eine biozide Wirkung auf.

Aus den hier beschriebenen Gläsern können Glaskeramiken bzw. Keramiken erhalten werden. Diese werden durch einen nachgeschalteten Tempersschritt entweder am Halbzeug (bspw. den Glasbändern oder Ribbons) oder am Produkt, beispielsweise am Glaspulver oder den Glasfasern hergestellt. Im Anschluss an den Tempersschritt kann eine erneute Mahlung notwendig sein, um die gewünschte Partikelgröße einzustellen.

Mit Hilfe von Mahlprozessen können die Glaszusammensetzungen zu Glaspulver mit Partikelgrößen $< 100 \mu\text{m}$ gemahlen werden. Als zweckmäßig haben sich Partikelgrößen $< 50 \mu\text{m}$ bzw. $20 \mu\text{m}$ erwiesen. Besonders geeignet sind Partikelgrößen $< 10 \mu\text{m}$ sowie kleiner $5 \mu\text{m}$. Als ganz besonders geeignet haben sich Partikelgrößen $< 2 \mu\text{m}$ herausgestellt.

Der Mahlprozess kann sowohl trocken als auch mit nichtwässrigen bzw. wässrigen Mahlmedien durchgeführt werden.

Mischungen verschiedener Glaspulver aus dem Zusammensetzungsbereich mit unterschiedlichen Zusammensetzungen und Korngrößen sind möglich, um bestimmte Effekte zu kombinieren.

Je nach Partikelgröße, Konzentration und der Zusammensetzung des Pulvers werden pH-Werte von 4,0 bis zu 8,0 erreicht.

- 5 Mischungen von Glaspulvern mit unterschiedlichen Zusammensetzungen und Korngrößen können zur Einstellung spezieller Eigenschaften der einzelnen Glaspulver synergistisch kombiniert werden. So ist es beispielsweise möglich, die antimikrobielle Wirkung des Glaspulvers durch die Partikelgröße zu steuern.
- 10 Das Glas des Glaspulvers enthält P_2O_5 als Netzbildner, wobei der Vernetzungsgrad unter anderem durch Schmelzparameter beeinflusst werden kann.
- 15 Na_2O wird bei alkalihaltigen Gläsern als Flussmittel beim Schmelzen des Glases eingesetzt. Bei Konzentrationen kleiner 5 Gew.-% wird das Schmelzverhalten negativ beeinflusst. Außerdem wirkt der notwendige Mechanismus des Ionenaustausches nicht mehr hinreichend, um eine antimikrobielle Wirkung zu erzielen. Bei höheren Na_2O -Konzentrationen als 30 Gew.-% ist die chemische Beständigkeit zu gering bzw. die Reaktivität zu hoch. Weiterhin wird das
- 20 Schmelzverhalten negativ beeinflusst.
- Bei alkalihaltigen Gläsern sind Alkali- und Erdalkalioxide zum Aufbau des Glasnetzwerkes notwendig. Durch den Anteil an Alkali- und Erdalkalioxiden in der Glaszusammensetzung kann bei diesen Gläsern die gewünschte Reaktivität des
- 25 Glases eingestellt werden.
- Bei alkalifreien Gläsern sind Erdalkalioxide zum Aufbau des Glasnetzwerkes notwendig. Durch den Anteil an Erdalkalioxiden in der Glaszusammensetzung kann die gewünschte Reaktivität des Glases eingestellt werden.
- 30 Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße Gläser, die CaO umfassen, insbesondere mit einem Gewichtsanteil größer als 5 Gew.-%, da bei

Vorhandensein von Ca das Glas besonders verträglich gegenüber Körpergewebe ist.

Die Menge an Al_2O_3 dient der Erhöhung der chemischen Beständigkeit der Kristallisationsstabilität sowie der Steuerung der antimikrobiellen Wirkung. Es trägt außerdem teilweise zum Aufbau des Glasnetzwerkes bei. Al_2O_3 wird in einer bevorzugten Ausführungsform einer alkalihaltigen Glaszusammensetzung zu mehr als 6,2 Gew.-% zugegeben. Bei alkalihaltigen Gläsern ist bei Al_2O_3 - Gehalten < 6,2 % die Reaktivität zu hoch, d. h. das Glas reagiert zu schnell ab, eine Langzeitwirkung in der Freisetzung antimikrobieller Ionen wird so nicht erreicht.

Bei den alkalifreien Gläsern wird durch einen sehr niedrigen Al_2O_3 - Gehalten < 3,9 Gew.-% die Reaktivität des alkalifreien Glases erhöht, so dass überraschenderweise eine Langzeitwirkung in der Freisetzung antimikrobieller Ionen erreicht wird. Durch den Al_2O_3 -Gehalt kann somit in alkalihaltigen wie auch alkalifreien Gläsern eine Langzeitwirkung in der Freisetzung antimikrobieller Ionen erreicht werden.

ZnO ist eine wesentliche Komponente für die Heißformgebungseigenschaften des Glases. Es verbessert die Kristallisationsstabilität und erhöht die Oberflächenspannung.

ZnO besitzt antimikrobielle Eigenschaften und wird in einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung zur Erzielung einer antimikrobiellen Wirkung verwandt, und zwar bevorzugt bei einer Zusammensetzung die bis auf Zink frei von anderen Schwermetallen ist.

Außerdem kann es den entzündungshemmenden und wundheilenden Effekt unterstützen. Zur Erzielung einer entzündungshemmenden und wundheilenden Wirkung können bis zu 20 Gew.-% ZnO enthalten sein. Eine bevorzugte Ausführung enthält > 10 Gew.-% ZnO oder >12 Gew.-% ZnO . Für reine anitmikrobiell wirksame Gläser kann die Glasmatrix auch ohne Zink aufgebaut

werden Anstelle von Zn umfasst dann bevorzugt das Glas Ca. In diesem Fall wird eine antimikrobielle Wirkung durch biozid wirksame Ionen wie z. B. Ag, Te, Ge, Cr, Cu, die in die Glasmatrix eingebaut werden, erreicht. Geeignete Stoffe hierfür sind Ag_2O oder CuO .

5

Neben dem direkten Einbringen in die Glasmatrix während des Schmelzprozesses können diese Ionen auch über einen Ionenaustausch nur in die Oberflächenbereiche des Glases eingebracht werden.

10

Um die antimikrobielle Wirkung des Grundglases zu verstärken, können Ag_2O , CuO als antimikrobiell wirkende Zusätze zugegeben werden.

Das erfindungsgemäße Glas ruft keine hautirritierenden Wirkungen hervor.

15

Durch eine Kombination der pH-Wirkung, der Wirkung durch Oberflächeneffekte und der Ag, Cu oder Zn-Abgabe kann eine erhebliche Steigerung der antimikrobiellen Wirkung erzielt werden, die über die Summe der Einzelwirkungen deutlich hinausgeht. Die in das Produkt freigesetzte Konzentration von Ag, Cu, Zn-Ionen kann hierbei deutlich unter 1 ppm liegen.

20

Die Einbringung des Ag, Cu, Zn kann hierbei entweder bereits bei der Schmelze durch entsprechende Salze erfolgen oder aber durch Ionenaustausch des Glases nach der Schmelze.

25

Zur Erzielung von Farbwirkungen beispielsweise bei Anwendungen in Farben und Lacken können den Gläsern einzelne oder auch mehrere farbgebende Komponenten wie z. B. Fe_2O_3 , CoO , CuO , V_2O_5 , Cr_2O_5 in einer Gesamtkonzentration kleiner 4 Gew.-%, vorzugsweise kleiner 1 Gew.-% zugesetzt werden.

30

Gläser, Glaspulver, Glaskeramiken oder Glaskeramikpulver mit innerhalb des beanspruchten Zusammensetzungsbereiches liegender Zusammensetzung

erfüllen alle Anforderungen bezüglich eines Einsatzes in den Bereichen Papierhygiene, Kosmetik, Farben, Lacken, Putzen, Medizinprodukten, kosmetischen Anwendungen, Nahrungsmittelzusatz sowie Verwendung in Deoprodukten, Anti-Transpiranten sowie in Produkten zur Behandlung von Hautirritationen, akuten und chronischen Wunden sowie im Bereich der Zahnpflege/Zahnhygiene und Mundpflege/Mundhygiene sowie als Dentalmaterial, beispielsweise für Zahnfüllungen, Kronen, Inlets etc.

Das Glaspulver kann in jeder geeigneten Form eingesetzt werden. Mischungen unterschiedlicher Glaspulver aus dem Zusammensetzungsbereich mit unterschiedlichen Zusammensetzungen sind ebenfalls möglich. Die Mischung mit anderen Glaspulvern ist ebenfalls möglich, um bestimmte Effekte zu kombinieren.

Komponenten wie Fluor können je nach Anwendungsgebiet dem Glas bis zu Konzentrationen von in Summe 5 Gew.-% zugesetzt werden. Diese Ausführungsform findet besonders im Bereich der Zahnpflege und Zahnhygiene Anwendung, da neben der antimikrobiellen und entzündungshemmenden Wirkung durch diese Ausführungsform Fluor in geringen Konzentrationen freigesetzt werden kann, das den Zahnschmelz härtet.

Eine besonders bevorzugte Anwendung im Dentalbereich ist die Verwendung der beschriebenen Gläser für Dentalmaterialien. Insbesondere eignen sich die erfindungsgemäßen Gläser alleine oder in Kombination mit anderen Materialien für Zahnfüllungen, Kronen, Inlets. Besonders bevorzugt ist hierbei die Verwendung der erfindungsgemäßen Gläser bzw. Glaskeramiken und der hieraus gewonnenen Glas- bzw. Glaskeramikpulver als Compositwerkstoff mit Polymerwerkstoffen.

Ohne den Einsatz der beschriebenen Gläser im Polymerbereich damit einzuschränken, gibt es Polymere, die sich besonders zur Zugabe von Bioglas eignen. Dies sind insbesondere PMMA; PVC; PTFE; PEEK; Polystyrol; Polyacrylat; Polyethylen; Polyester; Polycarbonat; PGA bioabbaubares Polymer; LGA bioabbaubares Polymer oder die Biopolymere Kollagen; Fibrin; Chitin;

Chitosan; Polyamide; Polycarbonate; Polyester; Polyimide; Polyharnstoff;
Polyurethane; Organische Fluoropolymere; Polyacrylamide und Polyacrylsäuren;
Polyacrylate; Polymethacrylate; Polyolefine; Polystyrene und Styren-Copolymere;
Polyvinylester; Polyvinylether; Polyvinylidenchlorid; Vinylpolymere;
5 Polyoxymethylen; Polyaziridine; Polyoxyalkylene; Synthetische Harze bzw. Alkyl-
Harze, Amino-Harze, Epoxy-Harze, Phenolische-Harze oder ungesättigte
Polyester-Harze; elektrisch leitende Polymere; Hochtemperatur-Polymere;
anorganische Polymere; Polyphenyloxid-Silicone; Biopolymere wie beispielsweise
Cellulose, Cellulose-Ester, Cellulose-Ether, Enzyme, Gelatine, natürliche Harze,
10 Nukleinsäuren, Polysaccharide, Proteine, Seide, Stärke oder Wolle.

Bevorzugt besitzen die erfindungsgemäßen Gläser für eine Verwendung mit alkali-
sensitiven Polymeren, wie z. B. Polycarbonaten einen geringen Alkali-Gehalt bzw.
sind in einer bevorzugten Ausführungsform alkalifrei.

15 Insbesondere eignen sie sich für die Verwendung in folgenden Produkten,
beispielsweise als antimikrobieller Zusatz in Polymeren:

Schneidbrettern
20 Handschuhe
Mülleimer
Messergriffe
Essbesteck, beispielsweise Chopsticks
Tabletts
25 Tischdecken
Fasern für Textilien

Kühlschränken
Spülmaschinen
30 Wäschetrocknern
Waschmaschinen
Telefone

25

Tastaturen
Bügeleisen
Reiskocher

5 Lenkräder
Autoarmaturen
Armlehnen
Schlüssel
Türgriff

10 Ascher
Schaltgriff
Schalter

15 Kugelschreiber
Disketten
Audio- Video-Kassetten
Compact Disks (CD)
Clipboards

20 Des weiteren können derartige Gläser, Glaskeramiken, Glaspulver oder auch
Glaskeramikpulver auch im Bereich der Bekleidungsindustrie, vorzugsweise als
Zusatz zu Kunstfasern, Verwendung finden.

25 Ein Einsatz in:

Kleidungsstücken
Socken
Unterwäsche
Handtüchern
30 Toilettentüchern
Tapeten
Kissenbezügen

Kissenfüllungen

Badekleidung

Bademützen

5 ist denkbar.

Weitere Produkte auf Kunstfaser- oder Polymerbasis die das erfindungsgemäße Glas, die erfindungsgemäße Glaskeramik, ein hieraus gewonnenes Glas- oder Glaskeramikpulver enthalten können sind:

10

Teppichböden

Kontaktlinsen

Kontaktlinsenhalter- Gefäße

Spielsand

15

Plastikgeld

Papiergeld

Spielzeug

Armbanduhr

Taucherkleidung

20

Insbesondere für die Verwendung in Fasern für Teppichböden ist das antimikrobielle Glaspulver als Zumischung zu den Fasern besonders geeignet.

25

Das in dieser Erfindung beschriebene Glas bzw. die hieraus gewonnene Glaskeramik oder das hieraus gewonnene Glas- oder Glaskeramikpulver, das durch Mahlen erhalten wird, ist wasserlöslich, aber verfügt über ausreichende chemische Beständigkeit. Das Glas bzw. Glaspulver wirkt in erster Linie durch Ionenaustausch bzw. Ionenabgabe, was mit einer Oberflächenreaktion, und Metallionen-Freisetzung verbunden ist.

30

Überraschenderweise zeigen die Glas- oder Glaskeramikpulver gemäß der Erfindung eine hohe Reaktivität und einen höheren antimikrobiellen Effekt als die

Gruppe der bioaktiven Gläser, die im Stand der Technik beschrieben wurden, oder Glaspulvern, die aus derartigen Gläsern hergestellt wurden.

Die Erfindung soll nachfolgend anhand der Ausführungsbeispiele beschrieben werden.

Zunächst werden alkalihaltige Glaszusammensetzungen mit antimikrobieller Wirkung beschrieben. Die Gläser wurden aus den Rohstoffen in einem Platin-Tiegel erschmolzen, und anschließend zu Ribbons verarbeitet. Die Ribbons wurden mittels Trockenmahlung zu Pulver mit einer Partikelgröße $d_{50} = 4 \mu\text{m}$ weiterverarbeitet.

In Tabelle 1 werden die Zusammensetzungen und Eigenschaften von Gläsern angegeben, die zu den erfindungsgemäßen Glaspulvern gemahlen werden können und eine antimikrobielle Wirkung aufweisen. Die Zusammensetzungen beziehen sich auf Synthesewerte in Gew.-% auf Oxidbasis.

Tabelle 1: Zusammensetzungen (Synthesewerte) [Gew.-%] von erfindungsgemäßen Glaszusammensetzungen enthaltend Alkalien:

	Ausf. 1	Ausf. 2	Ausf. 3	Ausf. 4	Ausf. 5	Ausf. 6	Ausf. 7
P ₂ O ₅	66,1	70	68	66,1	67	75	67,5
SO ₃							
B ₂ O ₃							
Al ₂ O ₃	6,9	7	6,5	6,9	7	7	7
SiO ₂							
Li ₂ O							
Na ₂ O	10	10,5	9	10	12,2	9,0	11
K ₂ O							
CaO			8		13		
MgO							
SrO							
BaO							
ZnO	16	12	8,5	10		10	13,5
Ag ₂ O	0,01	0,5		0,5	0,8	2,0	1
CuO				0,01			
GeO ₂							
TeO ₂							
Cr ₂ O ₃							
J							

- 5 Die folgende Tabelle 2 zeigt pH-Werte und Leitfähigkeiten von Glaspulvern der Zusammensetzung wie in den Ausführungsbeispielen 1 und 2 gemäß Tabelle in einer 1 Gew.-%igen wässrigen Suspension nach 60 min:

Tabelle 2:

	Ausf. 1	Ausf.2	Ausf. 3	Ausf. 4	Ausf. 5	Ausf. 6
pH-Wert	5,5	5,1	6,9		7,0	
Leitfähigkeit (µS/cm)	123	-	104		1154	

In Tabelle 3 ist die antimikrobielle Wirkung für das Ausführungsbeispiel 2 gemäß
 5 Tabelle 1 angegeben. Es wurden 0,001 Gew.-% Glaspulver mit einer
 Partikelgröße von $d_{50}=4\mu\text{m}$ des Ausführungsbeispiels 2 in einer wässrigen
 Suspension gemessen. Der Wert 0 zeigt, dass gegenüber dem anfänglichen
 Startwert von beispielsweise 260000 E.coli-Bakterien keine Bakterien in der
 10 Suspension mehr vorhanden sind, also die antimikrobielle Wirkung des
 Glaspulvers alle koloniebildenden Einheiten abgetötet hat.

Tabelle 3: Antibakterielle Wirkung der Pulver nach Europ. Pharmakopoe (3.
 Auflage) in 0,001 wt.% wässriger Suspension:
 Ausführungsbeispiel 2 Korngröße $4\mu\text{m}$:

	E.coli	P. aeruginosa	S. aureus	C. albicans	A. niger
Start	260000	350000	280000	360000	280000
2 Tage	0	0	0	0	0
7 Tage	0	0	0	0	0
14 Tage	0	0	0	0	0
21 Tage	0	0	0	0	0
28 Tage	0	0	0	0	0

Für ein Glaspulver mit einer Körnung von $d_{50}=4\mu\text{m}$ der Glaszusammensetzung
 gemäß Ausführungsbeispiel 2 in Tabelle 1 wurde in einer 1%gew.-igen wässrigen
 Lösung einen pH-Wert von 5,1 bestimmt.

Insbesondere die Glaszusammensetzung gemäß Ausführungsbeispiel 3 in Tabelle 1 stellt eine besonders bevorzugte Form dar, da es einen pH-neutralen Wert zeigt, verbunden mit einer antimikrobiellen und entzündungshemmenden Wirkung sowie besonderer Verträglichkeit mit Körpergewebe.

5

Nachfolgend ist die antimikrobielle Wirksamkeit verschiedener alkalihaltiger Glaspulver mit einer Partikelgröße von d₅₀ von 4 µm und einer Glaszusammensetzung gemäß Ausführungsbeispiel 1, 2, 7 in Tabelle 1 in einem Proliferationstest beschrieben.

10

Bei einem Proliferationstest handelt es sich um ein Testverfahren, mit dessen Hilfe die Wirksamkeit von antimikrobiellen Oberflächen quantifiziert werden kann.

Hierbei wird vereinfacht gesagt, die antimikrobielle Wirksamkeit der Oberfläche darüber charakterisiert, ob und wie viele Tochterzellen in ein umgebendes

15

Nährmedium abgegeben werden. Die Durchführung des Tests ist beschrieben in T. Bechert, P. Steinrücke, G. Guggenbichler, Nature Medicine, Volume 6, Number 8, September 2000, S. 1053-1056.

20

Das Glaspulver wurde homogen in verschiedene Polymeren eingebracht. Die verwendeten Polymeren waren Polypropylen (PP), Acrylonitril Butadien Styren (ABS) und Polyamid PA.

25

Da die verwendeten Gläser einen neutralen bis sauren pH-Wert einstellen, konnten Kettenbrüche, die normalerweise durch die Anwesenheit von Alkalien induziert werden, hier im Polymer weitgehend unterdrückt werden.

30

Als Keim wurde Staphylokokkus Epidermidis verwandt. Bei diesem Keim handelt es sich um ein Bakterium, das auf der Haut vorkommt.

In Tabelle 4 ist die beobachtete Proliferation über 48 h gezeigt für ein Glaspulver mit einer Partikelgröße zwischen d₅₀ von 4 µm und einer Glaszusammensetzung

gemäß Ausführungsbeispiel 1 in Tabelle 1, das homogen in den jeweils angegebenen Konzentrationen (Gew.-%) in Polypropylen (PP) eingebracht wurde. Unter Onset OD wird die optische Dichte im umgebenden Nährmedium verstanden. Durch Proliferation (Bildung von Tochterzellen) und Abgabe der Zellen von der Oberfläche in das umgebende Nährmedium erfolgt eine Beeinträchtigung der Transmission des Nährmediums. Diese Absorption bei bestimmten Wellenlängen korreliert mit der antimikrobiellen Wirksamkeit der Oberfläche. Je höher der Onset OD Wert, desto stärker antimikrobiell wirksam ist die Oberfläche. Diese Definition der Größe OD bezieht sich auch auf alle nachfolgenden Tabellen.

Tabelle 4:

Glaspulver einer Glaszusammensetzung gemäß Ausführungsbeispiel 1:
Verwendetes Polymer: Polypropylen (PP)

Anteil Glaspulver in Gew.-%	0,10%	1,00%
Onset OD (absolut)	5,7	15,7
Bewertung	sehr gering antibakteriell	antibakteriell

In Tabelle 5 ist die beobachtete Proliferation über 48 h gezeigt für ein Glaspulver mit einer Partikelgröße zwischen d50 von 4 µm und einer Glaszusammensetzung gemäß Ausführungsbeispiel 7 in Tabelle 1, das homogen in den jeweils angegebenen Konzentrationen (Gew.-%) in Polypropylen (PP) eingebracht wurde.

Tabelle 5:Glaspulver einer Glaszusammensetzung gemäß Ausführungsbeispiel 7:

Verwendetes Polymer: Polypropylen (PP)

Anteil Glaspulver in Gew.-%	0,20%	0,50%	2,00%	5,00%
Onset OD (absolut)	8,1	11,6	18,5	30,1
Bewertung	leichte antibakterielle Aktivität	gering antibakteriell	antibakteriell	hoch antibakteriell

In Tabelle 6 ist die beobachtete Proliferation über 48 h gezeigt für ein Glaspulver mit einer Partikelgröße zwischen d₅₀ von 4 µm und einer Glaszusammensetzung gemäß Ausführungsbeispiel 1 in Tabelle 1, das homogen in den jeweils angegebenen Konzentrationen (Gew.-%) in Acrylonitril Butadien Styren (ABS) eingebracht wurde.

Tabelle 6:

Glaspulver einer Glaszusammensetzung gemäß Ausführungsbeispiel 1:

Verwendetes Polymer: Acrylonitril Butadien Styren (ABS)

Anteil Glaspulver in Gew.-%	0,10%	1,00%
Onset OD (absolut)	7,7	16,7
Bewertung	leichte antibakterielle Aktivität	antibakteriell

In Tabelle 7 ist die beobachtete Proliferation über 48 h gezeigt für ein Glaspulver mit einer Partikelgröße zwischen d₅₀ von 4 µm und einer Glaszusammensetzung gemäß Ausführungsbeispiel 2 in Tabelle 1, das homogen in den jeweils angegebenen Konzentrationen (Gew.-%) in Acrylonitril Butadien Styren (ABS) eingebracht wurde.

Tabelle 7:

Glaspulver einer Glaszusammensetzung gemäß Ausführungsbeispiel 2:

Verwendetes Polymer: : Acrylonitril Butadien Styren (ABS)

Anteil Glaspulver in Gew.-%	0,10%	1,00%
Onset OD (absolut)	7,5	19,6
Bewertung	leichte antibakterielle Aktivität	antibakteriell

- 5 In Tabelle 8 ist die beobachtete Proliferation über 48 h gezeigt für ein Glaspulver mit einer Partikelgröße zwischen d50 von 4 µm und einer Glaszusammensetzung gemäß Ausführungsbeispiel 1 in Tabelle 1, das homogen in den jeweils angegebenen Konzentrationen (Gew.-%) in Polyamid (PA) eingebracht wurde.

10 Tabelle 8:

Glaspulver einer Glaszusammensetzung gemäß Ausführungsbeispiel 1:

Verwendetes Polymer: Polyamid (PA)

Anteil Glaspulver in Gew.-%	0,10%	1,00%
Onset OD (absolut)	6	10,9
Bewertung	sehr gering antibakteriell	Gering antibakteriell

- 15 In Tabelle 9 ist die beobachtete Proliferation über 48 h gezeigt für ein Glaspulver mit einer Partikelgröße zwischen d50 von 4 µm und einer Glaszusammensetzung gemäß Ausführungsbeispiel 2 in Tabelle 1, das homogen in den jeweils angegebenen Konzentrationen (Gew.-%) in Polyamid (PA) eingebracht wurde.

Tabelle 9:

20 Glaspulver einer Glaszusammensetzung gemäß Ausführungsbeispiel 2:

Verwendetes Polymer: Polyamid (PA)

Anteil Glaspulver in Gew.-%	0,10%	1,00%
Onset OD (absolut)	7,2	32,4
Bewertung	leichte antibakterielle Aktivität	gut antimikrobiell

Nachfolgend soll die Erfindung betreffend alkalifreie Gläser anhand der Ausführungsbeispiele beschrieben werden.

5 Die beschriebenen alkalifreien Gläser können neben dem konventionellen Schmelzprozess auch über Sol-Gel Verfahren hergestellt werden.

10 Die alkalifreien Gläser wurden aus den Rohstoffen in einem Platin-Tiegel erschmolzen, und anschließend zu Ribbons verarbeitet. Die Ribbons wurden mittels Trockenmahlung zu Pulver mit einer Partikelgröße $d_{50} = 4 \mu\text{m}$ weiterverarbeitet.

15 In Tabelle 10 werden die Zusammensetzungen und Eigenschaften von alkalifreien Gläsern angegeben, die zu den erfindungsgemäßen Glaspulvern gemahlen werden können. Die Zusammensetzungen beziehen sich auf Synthesewerte in Gew.-% auf Oxidbasis.

Tabelle 10: Zusammensetzungen (Synthesewerte) [Gew.-%] von erfindungsgemäßen alkalifreien Glaszusammensetzungen

	Ausf.	Ausf.	Ausf.	Ausf.	Ausf.	Ausf.	Ausf.	Ausf.	Ausf.
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
P ₂ O ₅	65,9	65,9	75	67	72	67	70	80	70
SO ₃									
B ₂ O ₃			1						
Al ₂ O ₃	6,2	6,2	0	0	5	5	4	3	3
SiO ₂									
CaO	11,9	11,9	13	11	20	8	5	5	
MgO			8,5						5
SrO								2,7	
BaO							5		
ZnO	15	16	2	22	2	20	15	9	21,2
Ag ₂ O	1		0,5		1		0,5		
CuO									0,5
GeO ₂									0,2
TeO ₂							0,5		
Cr ₂ O ₃									0,1
J								0,3	

20 In Tabelle 11 ist die antimikrobielle Wirkung für das Ausführungsbeispiel 1 gemäß Tabelle 10 angegeben. Es wurden 0,001 Gew.-% Glaspulver mit einer Partikelgröße von d₅₀=4µm des Ausführungsbeispiels 1 in einer wässrigen Suspension gemessen.

Tabelle 11: Antibakterielle Wirkung der Pulver nach Europ. Pharmakopoe (3. Auflage) in 0,001 Gew.-% wässriger Suspension:

Ausführungsbeispiel 1 gemäß Tabelle 9; Korngröße 4 µm

	E.coli	P. aeruginosa	S. aureus	C. albicans	A. niger
Start	240000	340000	240000	330000	220000
2 Tage	0	0	0	55000	220000
7 Tage	0	0	0	40000	200000
14 Tage	0	0	0	0	0
21 Tage	0	0	0	0	0
28 Tage	0	0	0	0	0

5 Die Tabelle 12 ist die antimikrobielle Wirkung für das Ausführungsbeispiel 2 gemäß Tabelle 10 angegeben. Es wurden 0,01 Gew.-% Glaspulver mit einer Partikelgröße von $d_{50}=4\mu\text{m}$ des Ausführungsbeispiels 2 in einer wässrigen Suspension gemessen.

10 **Tabelle 12:** Antibakterielle Wirkung der Pulver nach Europ. Pharmakopoe (3. Auflage) in 0,01 Gew.-% wässriger Suspension:
Ausführungsbeispiel 2 gemäß Tabelle 9; Korngröße 4 µm

	E.coli	P. aeruginosa	S. aureus	C. albicans	A. niger
Start	240000	340000	240000	330000	280000
2 Tage	0	100	100	32000	260000
7 Tage	0	0	0	12000	240000
14 Tage	0	0	0	4400	200000
21 Tage	0	0	0	1000	140000
28 Tage	0	0	0	1000	140000

Nachfolgend ist die antimikrobielle Wirksamkeit eines Glaspulver mit einer Partikelgröße von d50 von ca. 4 µm und einer Glaszusammensetzung gemäß Ausführungsbeispiel 1 in Tabelle 10 in einem Proliferationstest beschreiben.

- 5 Bei einem Proliferationstest handelt es sich um ein Testverfahren, mit dessen Hilfe die Wirksamkeit von antimikrobiellen Oberflächen quantifiziert werden kann. Hierbei wird vereinfacht gesagt, die antimikrobielle Wirksamkeit der Oberfläche darüber charakterisiert, ob und wie viele Tochterzellen in ein umgebendes Nährmedium abgegeben werden. Die Durchführung des Tests ist beschrieben in
10 T. Bechert, P. Steinrücke, G. Guggenbichler, Nature Medicine, Volume 6, Number 8, September 2000, S. 1053-1056.

Das Glaspulver wurde homogen in eine Polymer eingebracht.

- 15 Als Keim wurde Staphylokokkus Epidermidis verwandt. Bei diesem Keim handelt es sich um ein Bakterium, das auf der Haut vorkommt.

- In Tabelle 13-14 ist für verschiedene Polymermatrizes die beobachtete Proliferation über 48 h gezeigt für ein Glaspulver mit einer Partikelgröße zwischen
20 d50 von 4 µm und einer Glaszusammensetzung gemäß Ausführungsbeispiel 1, das homogen in den jeweils angegebenen Konzentrationen (Gew.%) in Acrylonitril-Butadien-Styrene (ABS) und Polystyrol (PS) eingebracht wurde. Unter Onset OD wird die optische Dichte im umgebenden Nährmedium verstanden. Durch Proliferation (Bildung von Tochterzellen) und Abgabe der
25 Zellen von der Oberfläche in das umgebende Nährmedium erfolgt eine Beeinträchtigung der Transmission des Nährmediums. Diese Absorption bei bestimmten Wellenlängen korreliert mit der antimikrobiellen Wirksamkeit der Oberfläche. Je höher der Onset OD Wert, desto stärker antimikrobiell wirksam ist die Oberfläche.

Tabelle 13:

Ausführungsbeispiel 1:

Verwendetes Polymer: ABS (Acrylonitril-Butadien-Styrene)

	0,50%	2,00%
Onset OD (absolut)	11,6	20,8
Bewertung	keine Aktivität	antimikrobiell

5

Tabelle 14:

Ausführungsbeispiel 1:

Verwendetes Polymer: PS (Polystyrol)

	0,50%	2,00%
Onset OD (absolut)	22,1	limit
Bewertung	keine Aktivität	bakterizid

10

Ausführungsbeispiel 2:

Verwendetes Polymer: PS (Polystyrol)

	0,50%	2,00%
Onset OD (absolut)	8	11,4
Bewertung	keine Aktivität	gering antimikrobiell

15

Mit der erfindungsgemäßen Phosphatglaszusammensetzung wird erstmalig eine Glaszusammensetzung angegeben, die eine antimikrobielle Langzeitwirkung aufweist. Insbesondere zeigen Glaspulver bzw. Glaskeramikpulver einer derartigen Glaszusammensetzung auch dann eine antimikrobielle Wirkung, wenn sie in einer Polymermatrix eingeschlossen sind.

20

Des weiteren wird ein Polymer-Glas-Komposit angegeben, das eine derartige Glaszusammensetzung umfasst und sich durch eine hohe antimikrobielle Wirkung sowie durch eine hohe Beständigkeit auszeichnet. Besonders bevorzugt werden derartige Polymer-Glas-Komposit-Materialien dadurch hergestellt, dass

ein Polymer mit einem Glaspulver ergebend eine Polymer-Glaspulver-Mischung gemischt wird. Diese Polymer-Glaspulver-Mischung wird sodann in einem Mischer einer Hitzebehandlung unterzogen, beispielsweise dadurch, dass die Polymer-Glaspulver-Mischung auf eine Temperatur im Bereich von + 50°C bis + 350°C unter mechanischer Durchmischung erwärmt wird. Es bildet sich dann ein Kunststoff-Glas-Komposit-Werkstoff aus, bei dem das Glas teilweise aufschmelzen kann und es zu einer innigen Verbindung der Gläser mit einem insbesondere hochschmelzenden Polymeren kommt, was zu einer extrem homogenen Verteilung des Glases im Polymeren führt.

Der gewonnene Kunststoff-Glas-Komposit-Werkstoff kann durch Mahlen z. B. zu einem Granulat weiterverarbeitet werden oder direkt zu einem Kunststoffhalbzeug oder Kunststoffendprodukt, beispielsweise durch Spritzen.

Patentansprüche

1. Antimikrobiell wirkendes Phosphatglas mit nachfolgender Zusammensetzung in Gew.-% auf Oxidbasis:

5	P_2O_5	> 66 – 80 Gew.-%
	SO_3	0 – 40 Gew.-%
	B_2O_3	0 – 1 Gew.-%
	Al_2O_3	> 6,2 – 10 Gew.-%
	SiO_2	0 – 10 Gew.-%
10	Na_2O	> 9 – 20 Gew.-%
	CaO	0 – 25 Gew.-%
	MgO	0 – 15 Gew.-%
	SrO	0 – 15 Gew.-%
	BaO	0 – 15 Gew.-%
15	ZnO	> 0 – 25 Gew.-%
	Ag_2O	0 – 5 Gew.-%
	CuO	0 – 10 Gew.-%
	GeO_2	0 – 10 Gew.-%
	TeO_2	0 – 15 Gew.-%
20	Cr_2O_3	0 – 10 Gew.-%
	J	0 – 10 Gew.-%
	F	0 – 3 Gew.-%

2. Antimikrobiell wirkendes Phosphatglas gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung 10,0 – 20 Gew.-% Na_2O , bevorzugt 12,0 – 20 Gew.-% Na_2O umfasst.

3. Antimikrobiell wirkende Phosphatglaszusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung > 10 – 15 Gew.-% Na_2O umfasst.

4. Antimikrobiell wirkendes Phosphatglas gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung weniger als 0,01 Gew.-% B_2O_3 umfasst, bevorzugt bis auf Verunreinigungen frei von Bor ist.
5. Antimikrobiell wirkendes Phosphatglas gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung 5 – 25 Gew.-% CaO umfasst.
6. Antimikrobiell wirkendes Phosphatglas nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung ZnO 5 – 20 Gew.-% umfasst.
7. Antimikrobiell wirkendes Phosphatglas nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung ZnO >12 – 20 Gew.-% umfasst.
8. Antimikrobiell wirkendes Phosphatglas nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung Ag_2O 0 – <1,2 Gew.-% umfasst.
9. Antimikrobiell wirkendes Phosphatglas nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung CuO > 0,01 – 10 Gew.-% umfasst.

10. Antimikrobiell wirkendes Phosphatglas nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Summe $\text{Ag}_2\text{O} + \text{CuO} + \text{GeO}_2 + \text{TeO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{J} + \text{F} + \text{ZnO}$ zwischen 0,01 und 30 Gew.-% beträgt.
- 5 11. Antimikrobiell wirkendes Phosphatglas nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Summe $\text{ZnO} + \text{CaO} + \text{MgO}$ zwischen 10 und 25 Gew.-% liegt.
- 10 12. Antimikrobiell wirkende Phosphatglas nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung 67 – 76 Gew.-% P_2O_5 umfasst.
13. Antimikrobiell wirkendes Phosphatglas-Zusammensetzung wobei die Zusammensetzung in Gew.-% auf Oxidbasis umfasst:
- | | | |
|----|-------------------------|------------------|
| 15 | P_2O_5 | > 66 – 80 Gew.-% |
| | SO_3 | 0 – 40 Gew.-% |
| | B_2O_3 | 0 – 1 Gew.-% |
| | Al_2O_3 | 0 – 3,9 Gew.-% |
| | SiO_2 | 0 – 10 Gew.-% |
| 20 | CaO | 0 – 25 Gew.-% |
| | MgO | 0 – 15 Gew.-% |
| | SrO | 0 – 15 Gew.-% |
| | BaO | 0 – 15 Gew.-% |
| | ZnO | 1 – 25 Gew.-% |
| 25 | Ag_2O | 0 – 5 Gew.-% |
| | CuO | 0 – 10 Gew.-% |
| | GeO_2 | 0 – 10 Gew.-% |
| | TeO_2 | 0 – 15 Gew.-% |
| | Cr_2O_3 | 0 – 10 Gew.-% |
| 30 | J | 0 – 10 Gew.-% |
| | F | 0 – 3 Gew.-% |

dadurch gekennzeichnet, dass die Summe der Alkalioxidgehalte kleiner 0,4 Gew.-%, bevorzugt kleiner 0,1 Gew.-% ganz bevorzugt kleiner 0,01 Gew.-% ist und die Zusammensetzung weitgehend Sn-frei bis auf unvermeidliche Verunreinigungen ist.

5

14. Antimikrobiell wirkende Phosphatglas-Zusammensetzung gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung weniger als 0,01 Gew.-% Al_2O_3 enthält.

10

15. Antimikrobiell wirkende Phosphatglas-Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 13 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung 0 – 1 Gew.-% Ag_2O umfasst.

15

16. Antimikrobiell wirkende Phosphatglas-Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung 0 – <0,5 Gew.-% Ag_2O umfasst.

20

17. Antimikrobiell wirkende Phosphatglas-Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 13 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Summe $\text{Ag}_2\text{O} + \text{CuO} + \text{GeO}_2 + \text{TeO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{J} + \text{F}$ zwischen 0,01 und 30 Gew.-% beträgt.

25

18. Antimikrobiell wirkende Phosphatglas-Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 13 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Phosphatglas-Zusammensetzung ZnO im Bereich 1,5 – 22 Gew.-% umfasst.

30

19. Antimikrobiell wirkende Phosphatglas-Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 13 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Phosphatglas-Zusammensetzung ZnO im Bereich 5 – 22 Gew.-% umfasst.

20. Antimikrobiell wirkende Phosphatglas-Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 13 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Phosphatglas-Zusammensetzung ZnO im Bereich >12 – 20 Gew.-% umfasst.

21. Antimikrobiell wirkende Phosphatglas-Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 13 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Phosphatglas-Zusammensetzung 5 – 25 Gew.-% CaO umfasst.
- 5 22. Antimikrobiell wirkende Phosphatglas-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 13 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung CuO im Bereich 0,01 – 10 Gew.-% umfasst.
- 10 23. Antimikrobiell wirkende Phosphatglas nach einem der Ansprüche 13 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Summe ZnO + CaO + MgO zwischen 10 und 25 Gew.-% liegt.
- 15 24. Antimikrobiell wirkende Phosphatglaskeramik, dadurch gekennzeichnet, dass die Glaskeramik aus einem Ausgangsglas mit einer Glaszusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 23 erhalten wird.
- 20 25. Antimikrobiell wirkendes Glas- oder Glaskeramikpulver, dadurch gekennzeichnet, dass das Glaspulver ein Glas mit einer Glaszusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 23 oder das Glaskeramikpulver eine Glaskeramik gemäß Anspruch 24 umfasst.
- 25 26. Antimikrobiell wirkendes Glas- oder Glaskeramikpulver nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass die Größe der Glas- oder Glaskeramikpartikel im Mittel < 20 µm ist.
- 30 27. Antimikrobiell wirkendes Glas- oder Glaskeramikpulver nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass die Größe der Glas- oder Glaskeramikpartikel im Mittel < 10 µm ist.

28. Antimikrobiell wirkendes Glas- oder Glaskeramikpulver nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass die Größe der Glas- oder Glaskeramikpartikel im Mittel $< 5 \mu\text{m}$ ist.
- 5 29. Antimikrobiell wirkendes Glas- oder Glaskeramikpulver nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass die Größe der Glas- oder Glaskeramikpartikel im Mittel $< 1 \mu\text{m}$ ist.
- 10 30. Antimikrobiell wirkendes Glas oder Glaspulver oder Glaskeramik oder Glaskeramikpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 29 zur Verwendung in Kosmetikprodukten.
- 15 31. Antimikrobiell wirkendes Glas oder Glaspulver oder Glaskeramik oder Glaskeramikpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 29 zur Verwendung in Deodorantprodukten.
- 20 32. Antimikrobiell wirkendes Glas oder Glaspulver oder Glaskeramik oder Glaskeramikpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 29 zur Verwendung in medizinischen Produkten und Präparaten.
- 25 33. Antimikrobiell wirkendes Glas oder Glaspulver oder Glaskeramik oder Glaskeramikpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 29 zur Verwendung in Kunststoffen und Polymeren.
- 30 34. Antimikrobiell wirkendes Glas oder Glaspulver oder Glaskeramik oder Glaskeramikpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 29 zur Verwendung im Bereich der Papierhygiene.
35. Antimikrobiell wirkendes Glas oder Glaspulver oder Glaskeramik oder Glaskeramikpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 29 zur Verwendung in Nahrungsmitteln.

36. Antimikrobiell wirkendes Glas oder Glaspulver oder Glaskeramik oder Glaskeramikpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 29 zur Verwendung in Reinigungsmitteln.
- 5 37. Antimikrobiell wirkendes Glas oder Glaspulver oder Glaskeramik oder Glaskeramikpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 29 zur Verwendung in Farben und Lacken.
- 10 38. Antimikrobiell wirkendes Glas oder Glaspulver oder Glaskeramik oder Glaskeramikpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 29 zur Verwendung in Putzen, Zementen und Beton.
- 15 39. Antimikrobiell wirkendes Glas oder Glaspulver oder Glaskeramik oder Glaskeramikpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 29 zur Verwendung in Produkten der Mundhygiene, Zahnpflege, Mundpflege, Gaumenhygiene, Gaumenpflege.
- 20 40. Antimikrobieller Kunststoff-Glas-Kompositwerkstoff umfassend
40.1 ein Polymer
40.2 ein Glas und/oder eine Glaskeramik mit einer Zusammensetzung des Glases und/oder des Ausgangsglases der Glaskeramik gemäß einem der Ansprüche 1 bis 25.
- 25 41. Antimikrobieller Kunststoff-Glas-Kompositwerkstoff umfassend
41.1 ein Polymer
41.2 ein Glas- und/oder Glaskeramikpulver gemäß einem der Ansprüche 26 bis 29.
- 30 42. Antimikrobieller Kunststoff-Glas-Kompositwerkstoff nach Ansprüche 40 oder 41, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer ein thermoplastischer, duoplastischer oder elastomerer Kunststoff ist.

43. Antimikrobieller Kunststoff-Glas-Kompositwerkstoff nach einem der Ansprüche 40 bis 42, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer ausgewählt aus einem der folgenden Polymere ist: Polystyrol, Acrylonitril-Butadien-Styrene (ABS), Polycarbonat.

5

44. Verfahren zur Herstellung einer antimikrobiellen-Phosphatglas-Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 25 umfassend folgende Schritte:

- sämtliche Komponenten der Glaszusammensetzung, einschließlich Ag_2O , ZnO , und andere antimikrobiell wirkender Komponenten werden gemischt
- ein antimikrobielles Glas oder Glaskeramik wird in einem Tiegel erschmolzen.

10

45. Verfahren gemäß Anspruch 44, dadurch gekennzeichnet, dass der Tiegel ein Platintiegel, Quarzal- oder ZAC Tiegel ist.

15

46. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 44 bis 45 dadurch gekennzeichnet, dass das erschmolzene Glas und/oder die erschmolzene Glaskeramik zu Glassträngen so genannten Ribbons umgeformt wird.

20

47. Verfahren zur Herstellung eines Kunststoff-Glas-Kompositenmaterial umfassend die folgende Schritte:

- ein Polymer wird mit einem Glaspulver gemischt ergebend eine Polymer/Glaspulver-Mischung
- die Polymer/Glaspulver-Mischung wird in einem Mischer auf eine Temperatur im Bereich $+ 50^\circ\text{C}$ bis $+ 350^\circ\text{C}$ erwärmt.
- ergebend ein Kunststoff-Glas-Komposit-Werkstoff.

25

30

48. Verfahren nach Anspruch 47, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymer-Gaspulver-Mischung auf eine Temperatur im Bereich + 50°C bis + 350°C erwärmt wird.

5 49. Verfahren zur Herstellung eines Kunststoff-Glas-Komposit-Materials Granulats umfassend die folgenden Schritte:
- Herstellen eines Kunststoff-Glas-Komposit-Material gemäß einem der Ansprüche 47 oder 48
- mahlen des Polymer-Glas-Komposit-Werkstoffes zu einem Granulat.

10 50. Verfahren zur Herstellung eines Kunststoffhalbzeuges oder eines Kunststoffendproduktes mit folgenden Schritten:
- Herstellen eines Kunststoff-Glas-Komposit-Material gemäß einem der Ansprüche 47 bis 49
15 - Weiterverarbeitung des Kunststoff-Glas-Komposit-Materials zu einem Kunststoffhalbzeug oder zu einem Kunststoffendprodukt